

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 024 703
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 80105000.6

(51) Int. Cl.³: **D 21 H 1/48****D 06 M 10/00, B 05 D 3/00****B 05 C 9/08**

(22) Anmeldetag: 22.08.80

(30) Priorität: 22.08.79 DE 2933998

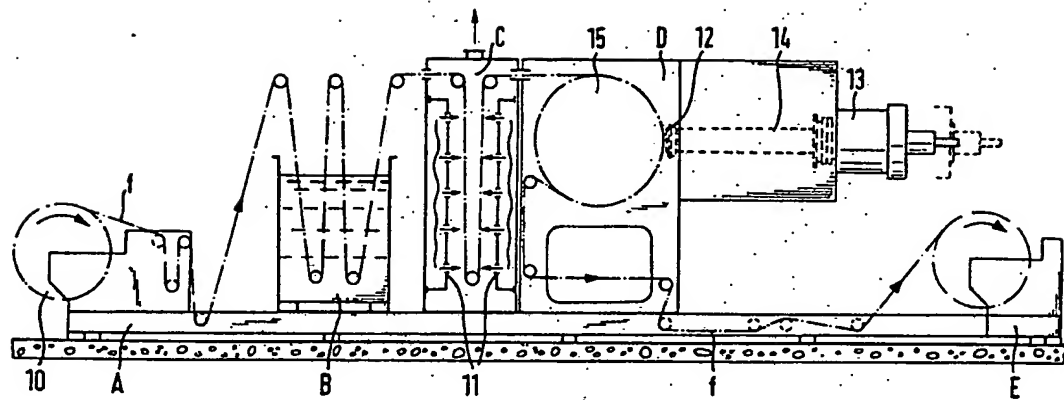
(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.03.81 Patentblatt 81/10(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH FR GB IT LI LU NL SE(71) Anmelder: Wikolin Polymer Chemie GmbH
Südweststrasse 17
D-2800 Bremen 21(DE)(84) Benannte Vertragsstaaten:
GB(71) Anmelder: Otto Dürr Anlagenbau GmbH
Spitalwaldstrasse 18
D-7000 Stuttgart 40 (Zuffenhausen)(DE)(72) Erfinder: Römer, Manfred
Kirchbachstrasse 107
D-2800 Bremen(DE)(72) Erfinder: Zeh, Werner
Jurastrasse 14
D-7440 Nürtingen(DE)(74) Vertreter: Abitz, Walter, Dr.-Ing. et al,
Abitz, Morf, Gritschneider P.O. Box 86 01 09
D-8000 Munich 86(DE)

(54) Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung eines imprägnierten Papier- oder Vliessubstrats.

(57) Imprägnierte Papier- oder Vliessubstrate werden hergestellt, indem die Substrate mit einer Lösung oder Dispersion eines durch Elektronenstrahlen härtbaren Harzes und/oder Monomeren imprägniert werden, worauf das Lösungsmittel entfernt und die Härtung des imprägnierten Substrats durch Elektronenbestrahlung bewirkt wird. In der hierzu verwendeten Vorrichtung sind, wie in der Zeichnung dargestellt, der Teil (C) zur Entfernung des Lösungsmittels und die Bestrahlungsvorrichtung (D) zu einem Bauaggregat vereint.

EP 0 024 703 A1

./...



1 250479

VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR HERSTELLUNG EINES
IMPRÄGNIERTEN PAPIER- ODER VLISSUBSTRATS

5 Die Erfindung betrifft die Imprägnierung von Vlies- oder
Papiermaterialien mit härtbaren Harzen und deren anschlies-
sende Härtung. Derart behandelte Vlies- oder Papiersub-
strate weisen im Vergleich mit den unbehandelten Substra-
10 ten verbesserte mechanische Eigenschaften und eine ver-
besserte chemische Widerstandsfähigkeit auf. Sie können
auf verschiedenen Gebieten Einsatz finden und sind bei-
spielsweise als Filtervliese oder Filterpapiere sowie zur
Herstellung von Filtermaterialien, wie beispielsweise Öl-
15 und Luftfilter für Kraftfahrzeuge, besonders geeignet.

Bisher wurden Filtervliese mit unvernetzten Phenolharzen
getränkt, die anschliessend bei erhöhter Temperatur ver-
netzt bzw. gehärtet wurden. Eine derartige Verfahrensweise
20 weist verschiedene Nachteile auf, die vorwiegend durch den
aufwendigen Härtungsvorgang bedingt werden. So muss die
Härtung bei hohen Temperaturen in der Grössenordnung von
160 bis 180°C erfolgen, ausserdem werden Härtungszonen von
30 bis 50 m Länge und Verweilzeiten von 60 bis 80 Minuten
25 benötigt, was zu einem hohen Energieaufwand, zu einem ho-
hen apparativen Aufwand und zu einer starken Umweltbela-
stung durch die bei der Auskondensation freiwerdenden
Phenolharzdämpfe führt.

30 Die Erfindung hat sich daher die Aufgabe gestellt, ein wirt-
schaftliches Verfahren zur Belegung von Vlies- und Papier-
substraten mit Harzen bereitzustellen, das bei geringem
Energieaufwand und geringem apparativen Aufwand durchführ-
bar ist und zu Endprodukten mit überlegenen Eigenschaften
35 führt.

Es hat sich im Rahmen der Erfindung gezeigt, dass zur Er-
reichung dieses Ziels die Verwendung von durch Elektronen-

- 1 strahlen härtbaren Harzen geeignet ist.

Bekanntlich können verschiedene Polymere durch energiereiche Strahlung, beispielsweise durch UV-Strahlung, α -,
5 β - und γ -Strahlung vernetzt werden. Derartige Vernetzungsreaktionen wurden bisher beispielsweise bei der Härtung von Lacken ausgenutzt.

Im Rahmen der Erfindung wurde nunmehr gefunden, dass die
10 Elektronenstrahlhärtung auch auf die Belegung von Vlies- und Papiersubstraten anwendbar ist, wobei es auch möglich wird, eine Teilbelegung unter Beibehaltung einer Restpermeabilität der behandelten Substrate zu erzielen.

15 Die Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur Herstellung von mit Harzen belegten Papier- oder Vliessubstraten, durch Imprägnieren der Substrate mit einem Harz- und/oder Monomer und anschliessende Härtung. Das erfindungsgemässe Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man das Sub-
20 strat mit einer Lösung oder Dispersion mindestens eines durch Elektronenstrahlung härtbaren Harzes und/oder Monomeren tränkt und die Härtung durch Elektronenstrahlung bewirkt. Das Lösungsmittel wird vor dem Härten entfernt.

25 Beim erfindungsgemässen Verfahren wird das zu behandelnde Substrat zunächst mit einer Lösung oder Dispersion, bevorzugt einer Lösung, eines Harzes oder Monomeren in einer geeigneten inerten organischen Flüssigkeit getränkt.

30 Als Monomere oder Harze kommen durch Elektronenstrahlung härtbare Verbindungen in Frage. Besonders geeignete Monomere sind polyacrylierte und/oder polymethacrylierte Polyole, wobei polyacrylierte Polyole wegen der grösseren Reaktionsgeschwindigkeit bevorzugt sind.

35

Polyole, die den erfindungsgemäss verwendbaren Monomeren zugrundeliegen, können gerad- oder verzweigt-kettig sein und in der Kette ein oder mehrere Heteroatome, z.B. in Form von Sauerstoffbrücken, enthalten. Sie weisen vorzugsweise 2 bis etwa 10, insbesondere 5 bis 9 und besonders bevorzugt 5 oder 6 Kohlenstoffatome auf. Sie enthalten bevorzugt 2 bis etwa 5 und insbesondere 2, 3 oder 4 Hydroxylfunktionen. Bevorzugte Beispiele für derartige Polyole sind:

10 Trimethylolpropan, Pentaerythrit bzw. Pentaerythritol, Hexandiol, insbesondere Hexan-1,6-diol und Polyäthylenglykole oder Propylenglykole, wie Triäthylenglykol oder Tripropylenglykol.

15 Die Hydroxylgruppen der genannten Polyole können gänzlich oder teilweise durch Acrylsäure und/oder Methacrylsäure verestert sein.

Spezielle Beispiele für erfindungsgemäss einsetzbare Mono-
20 mere sind Trimethylolpropantriacylat, Hexandioldiacrylat, Pentaerythritoltetraacylat, Pentaerythritoltriacylat, Hexan-1,6-dioldiacrylat, Diäthylenglykoldiacrylat, Triäthylenglykoldiacrylat, Tetraäthylenglykoldiacrylat, Tripropylenglykoldiacrylat, 2-Hydroxäthylacrylat, 2-Hydroxypropyl-
25 acrylat, Hexandiolmonoacrylat und Butandiolmonoacrylate und die entsprechenden Methacrylate oder gemischten Acrylat-Methacrylate.

Die Monomeren können allein oder im Gemisch, gegebenenfalls
30 mit hoch- oder niedrigmolekularen Präpolymerisaten eingesetzt werden.

Besonders geeignete Monomere sind Pentaerythritoltriacylat bzw. Pentaerythritolacrylat-Gemische mit einem durchschnitt-
35 lichen Veresterungsgrad von 3 bis 3,3 und mit einer Viskosität von 600 bis 1200 mPa.s (gemessen bei 20°C mit dem

Brookfield-Viskosimeter, Typ RVT).

Als Harze kommen hoch- oder niedrigmolekulare Harze oder Oligomere in Frage, die in den verwendeten inerten organischen Flüssigkeiten löslich sind. Beispiele hierfür sind lösliche Polyurethanacrylate, gebildet aus den vorgenannten hydroxyfunktionellen Acrylatmonomeren.

Bevorzugt liegt das Molekulargewicht solcher Harze oder Oligomere im Bereich von 800 - 8000 und ihre Viskositäten gehen von 1000 - 50000 mPa.s. Der Gehalt an acrylisch und/oder methacrylisch ungesättigten Monomereinheiten beträgt beispielsweise 2 - 6 pro Molekül.

Derartige Harze werden nach üblichen Verfahrensweisen hergestellt, beispielsweise wie in der DE-OS 25 30 896 und der DE-OS 25 42 314 beschrieben. Beispielsweise wird ein Polyol mit einem Diisocyanat zur Reaktion gebracht. Der erreichte Gehalt an freien NCO-Gruppen wird dann abgesättigt mit hydroxyfunktionellen Acrylat- oder Methacrylatmonomeren. Der Fachmann kann Mengen und Reaktionsbedingungen so wählen, dass die gewünschten Molekulargewichte und der gewünschte Gehalt an acrylisch und/oder methacrylisch ungesättigten Monomereinheiten erzielt werden. Die Viskositäten können beispielsweise durch entsprechende Verdünnung der Harze mit Monomeren variiert werden.

Als Ausgangsmaterialien für die als Harze bzw. Oligomere beispielsweise verwendbaren Polyurethan-Acrylate können folgende Rohstoffe zum Einsatz kommen:

Isocyanate wie:

- a) 4,4-Diphenylmethandiisocyanat
- b) Toluylendiisocyanat
- c) Hexamethylenendiisocyanat
- d) 4,4-Dicyclohexylmethandiisocyanat

250479

5

1 Polyole wie:

5

10

15

20 Hydroxyfunktionelle,
mit NCO-Gruppen reaktive
Acrylatmonomere und
Methacrylatmonomere wie:

25

30 Die hergestellten Harze
werden je nach benötigter
Viskosität mit Monomeren
verdünnt auf Konzentra-
tionen von 40 bis 80 %
mit:

35

- a) Polypropylenglykole, Poly-
äthylenglykole mit den
Molekulargewichten 400,
1000, 2000, 3000, 4000
- b) Polyester auf der Basis
aliphatischer und aromati-
scher Dicarbonsäuren, vor-
zugsweise Adipinsäure und
Sebacinsäure und difunk-
tionellen aliphatischen
Alkoholen, wie Äthylen-
glykol und Neopentylgly-
kol, Diäthylenglykol,
Hexandiol-1,6 sowie poly-
funktionellen Alkoholen
wie Trimethylolpropan
und Pentaerythritol.

2-Hydroxyäthylacrylat
2-Hydroxyäthylmethacrylat
2-Hydroxypropylacrylat
2-Hydroxypropylmethacrylat
Butandiolmonoacrylat
Hexandiolmonoacrylat
Pentaerythritoltriacylat

Hexandiol-1,6-diacrylat
Butandiol-1,4-diacrylat
Triäthylenglykoldiacrylat
Tetraäthylenglykoldiacrylat
Dipropylenglykoldiacrylat
Tripropylenglykoldiacrylat
Tetrapropylenglykoldiacrylat

1 Im folgenden ist ein Beispiel für eine spezielle Rezeptur angegeben:

- 1 Äquivalent Polypropylenglykol MG 400
- 2 Äquivalente Toluylendiisocyanat 80/20
- 5 1 Äquivalent 2-Hydroxyäthylacrylat

Das hieraus erhaltene Produkt wird 50%ig in Hexandiol-1,6-diacrylat gelöst.

10 MG_{Harz} = 980 Viskosität: 600 bis 1200 mPa.s
Funktionalität: 2

Geeignete inerte organische Flüssigkeiten zur Auflösung oder Dispersion der Monomeren oder Harze sind übliche inerte organische Lösungsmittel, wie aliphatische Alkohole mit beispielsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methanol und Äthanol, aliphatische Ketone mit beispielsweise 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere Dimethylketon und Methyläthylketon, sowie Ester, insbesondere Essigsäure-alkylester mit beispielsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, z.B. Methylacetat und Äthylacetat. Diese Lösungsmittel können entweder allein oder im Gemisch eingesetzt werden.

25 Das Monomere und/oder Harz wird in dem Lösungsmittel zur Tränkung der Vlies- bzw. Papiersubstrate in Konzentrationen von 1,0 bis 50 Gew.%, bezogen auf die Summe des Gewichts von Monomeren und/oder Harz und Lösungsmittel, eingesetzt. Die Lösungen enthalten somit 1,0 bis 50 Gew.teile Monomeres und/oder Harz und 99 bis 50 Gew.teile Lösungsmittel. Bevorzugte Bereiche liegen bei 2,0 bis 40 Gew.teilen Monomerem und/oder Harz und 98,0 bis 60 Gew.teile Lösungsmittel. Beispielsweise können 10, 20, 30, 40 oder 50 Gew.teile Monomeres und/oder Harz und 90, 80, 70, 60 bzw. 50 Gew.teile Lösungsmittel verwendet werden. Die Konzentration des Monomeren und/oder Harzes in dem

250479

- 1 Lösungsmittel hängt letztlich von dem gewünschten Be-
 legungsgrad des Substrats mit dem Monomeren bzw. Harz
 ab.
- 5 Das zu behandelnde Substrat kann in beliebiger Weise mit
 der Lösung bzw. der Dispersion des Monomeren und/oder
 Harzes in den genannten Lösungsmitteln imprägniert
 werden. Bevorzugt führt man eine Tauchbehandlung durch.
 Anschliessend an die Tauchbehandlung durchläuft das Sub-
 10 strat eine Abtropfzone sowie eine Trockenzone, in der je
 nach dem Lösungsmittel Temperaturen von etwa 120 bis
 140°C eingehalten werden. Aus der Trocknungszone wird
 das Lösungsmittel in reinem Zustand zurückgewonnen und
 kann erneut für den gleichen Zweck oder für andere Zwecke
 15 eingesetzt werden.

Die Menge des auf dem Substrat verbleibenden Harzes bzw.
 Monomeren ist unabhängig von der Tauchzeit in der Lösung
 und hängt lediglich von der Konzentration der verwen-
 20 deten Lösung ab. Die Konzentration der eingesetzten Lösung
 richtet sich daher innerhalb der vorstehend angegebenen
 Bereiche nach dem gewünschten Belegungsgrad bzw. den ge-
 wünschten Eigenschaften, wie z.B. dem Permeationsgrad
 des herzustellenden Vlies- oder Filtermaterials. Bevor-
 25 zugte Bereiche für die Belegung liegen je nach dem Ver-
 wendungszweck des Endproduktes bei 5 bis 45 Gew.%, ins-
 besondere bei 5 bis 40 Gew.%, beispielsweise bei 10 bis
 25 Gew.% oder bei 15, 25 oder 45 Gew.%, bezogen auf die
 Masse des Substrats. Je nach der Art des verwendeten
 30 Vliesstoffs oder Papier- bzw. Filterpapiermaterials er-
 geben im allgemeinen folgende Harz/Oligomer-Konzentra-
 tionen die im folgenden aufgeführten Belegungen (gemessen
 als Vliesmassenerhöhung in %):

35	2,5 %ig Harz/Oligomer (FK in LM)	5,0 %
	5,0 %ig - do-	7,5 % - 10 %
	7,5 %ig - do-	10,0 % - 15 %
	10,0 %ig - do-	15,0 % - 25 %

- 1 12,5 %ig Harz/Oligomer (FK in LM) 25,0 % - 35 %
 15,0 %ig - do - 35,0 % - 45 %

FK = Festkörper (Harz/Oligomer)

LM = inertes Lösungsmittel

5

- Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass die so vorbe-
handelten Vlies- bzw. Papiermaterialien lagerungsstabil
sind. So können beispielsweise behandelte Vlies- oder
Papierbahnen in Form von Rollen transportiert und ge-
lagert werden. Selbst wenn derartige Rollen in seitlich
stehender Form über längere Zeiträume vor der Vernetzung
gelagert werden, wird keine Wanderungstendenz des imprä-
gnierten Materials aufgrund der Schwerkraft beobachtet,
vielmehr verbleibt das aufgebrachte ungehärtete Monomere
bzw. Harz in gleichmässiger Weise über das Substrat ver-
teilt.

- Hierdurch ergibt sich der Vorteil, den Tränkungs- und
den Härtungsvorgang zeitlich getrennt und gegebenenfalls
an verschiedenen Orten durchführen zu können. Auch eröff-
net sich die Möglichkeit, die so vorbehandelten Substrate
vor der eigentlichen Härtung einer Zwischenverarbeitung
zu unterziehen. Beispielsweise können die getränkten und
abgetrockneten "Mutterrollen" mittels üblicher Schneide-
und/oder Faltwerkzeuge beliebig zu konfektionierten Pro-
dukten verarbeitet werden. Auch ist es möglich, schon
jetzt Klebestellen mittels für diese Zwecke üblicher
Klebstoffe auszubilden. Dabei bietet sich die Möglich-
keit, Klebstoffe einzusetzen, die gleichzeitig mit den
aufgebrachten Tränkharzen bzw. Tränkmonomeren durch die
spätere Einwirkung von Elektronenstrahlen ausgehärtet
werden. Selbstverständlich ist es auch möglich, die ge-
tränkten "Mutterrollen" direkt, gegebenenfalls nach zw-
ischenzeitlicher Lagerung, dem Härtungsvorgang zu unter-
ziehen und die eigentliche Konfektionierung zur end-
gültig gewünschten Form, z.B. durch Schneiden, Falten

- 1 und/oder Kleben, nach dem Härtungsvorgang vorzunehmen.
Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass die erfindungsgemäss gehärteten Materialien besonders gut verarbeitbar sind. Sie lassen sich beispielsweise leicht
5 zu gefalteten Formen verarbeiten, wobei im Vergleich mit den konventionell mit Phenolharzen behandelten und gehärteten Produkten die Neigung zur Bildung von Bruchstellen vermindert wird. Hierdurch wird neben der verbesserten mechanischen und chemischen Widerstandsfähigkeit auch die Bildung unerwünschter Stäube verhindert.
10 Derartige Stäube stellen bei der Verarbeitung neben den sich hieraus ergebenden Reinigungsproblemen zusätzlich ein Gesundheitsrisiko dar, da phenolische Produkte zu den cancerogenen Substanzen zu rechnen sind.
- 15 Die erfindungsgemäss getränkten Vlies- bzw. Papiermaterialien werden schliesslich vor oder nach einer möglichen Konfektionierungsbehandlung gehärtet. Die Aushärtung des ungesättigten Acrylatharzes erfolgt durch Radikalkettenpolymerisation, die zu einem Kettenwachstum mit hohem
20 dreidimensionalem Verzweigungsgrad führt. Um die Radikalkettenpolymerisation zu bewirken, werden die der Tränk-, Abtropf- und Trocknungsbehandlung unterzogenen Substrate einer kurzfristigen Bestrahlung mit energiereichen Strahlen
25 von geringer Dosis unterworfen. Man bedient sich hierzu bevorzugt einer Elektronen- bzw. β -Strahlung. Die Strahlung kann durch übliche Elektronenquellen erzeugt werden. Im allgemeinen bedient man sich ein- oder mehrstufiger Elektronenbeschleuniger. Es hat sich als besonders
30 günstig erwiesen, den Härtungsvorgang unter Verwendung der nachstehend beschriebenen erfindungsgemässen Vorrichtung durchzuführen.
- 35 Bei der Verwendung ein- oder mehrstufiger Elektronenbeschleuniger haben sich Beschleunigungsspannungen von etwa 150 bis 500 kV als geeignet erwiesen. Im allgemeinen lassen sich Beschleunigungsspannungen von 200 kV oder Be-

1 beschleunigungsspannungen von 150 bis 200 kV mit gutem Erfolg einsetzen.

Im Rahmen der Erfindung hat es sich gezeigt, dass die Eindringtiefe der Elektronenstrahlung vom spezifischen Gewicht des imprägnierten Substrats, also von Substrat + imprägniertem Monomerem und/oder Harz, abhängt. So reicht beispielsweise eine Elektronenspannung von 150 bis 180 kV dazu aus, in ein erfindungsgemäss imprägniertes Substrat mit einem
10 spezifischen Gewicht von 1 in eine Tiefe von etwa 120 μm bis 160 μm einzudringen.

Die Härtungsgeschwindigkeit ist abhängig von der angewendeten Bestrahlungsdosis. Im allgemeinen haben sich Dosierungen
15 von 0,1 bis etwa 16 Mrad, vorzugsweise 0,1 bis 10 Mrad, und besonders bevorzugt von 1 bis etwa 10 oder von 4 bis 8 Mrad als zufriedenstellend zur Erzielung günstiger Produktionsgeschwindigkeiten erwiesen.

In der Praxis wird im allgemeinen das erfindungsgemäss imprägnierte Substrat, gegebenenfalls in konditionierter
20 Form, bahnförmig unter einem Inertgas, wie beispielsweise Stickstoff, an einem Fenster vorbeigeführt, aus dem die Elektronenstrahlung austritt. Der Abstand des Substrats von dem Austrittsfenster liegt im allgemeinen bei 10 bis
25 50 mm. Bei dieser Arbeitsweise werden je nach der Nutzbreite des eingesetzten Elektronenbeschleunigers bei den vorstehend angegebenen Dosierungen Produktionsgeschwindigkeiten erzielt, die in der Praxis zwischen 30 und 60 m pro Minute liegen. Durch diese kurzen Reaktionszeiten bzw.
30 hohen Produktionsgeschwindigkeiten gestaltet sich das erfindungsgemässe Verfahren besonders vorteilhaft.

Das erfindungsgemässe Verfahren lässt sich auf sämtliche üblichen Vlies- und Papiermaterialien anwenden. So können
35 beispielsweise erfindungsgemäss Vlies- und Papiermaterialien auf Cellulosebasis sowie auf Kunststoffbasis mit Harzen belegt werden. Geeignet sind beispielsweise Filter-

1 papiere auf Cellulose- oder Kunststoffbasis sowie Vlies-
materialien auf Cellulose- und Kunststoffbasis, wie sie für
die Herstellung von Ölfiltern in der Kraftfahrzeugindustrie,
von Luftfiltern in der Vergaser- bzw. Kraftfahrzeugindu-
5 strie oder von technischen Filtern für verschiedenste
Zwecke, beispielsweise für hydraulische Systeme, sowie an-
dere technische Zwecke, z.B. Klimaanlage, verwendet wer-
den. Als besonders günstig hat sich das erfindungsgemässe
Verfahren bei Anwendung auf Produkte mit einem Cellulose-
10 gehalt oder auf Cellulosebasis erwiesen. Dabei stört ein
Ligningehalt der Cellulose nicht. Ein besonderer Vorteil,
der sich bei der Verwendung von Materialien auf der Basis
reiner Cellulose ergibt, liegt darin, dass die erhaltenen
Produkte praktisch weiss bleiben, so dass sich bei Ver-
15 wendung der fertiggestellten Produkte als Filtermaterialien
eine Indikatorwirkung auf eventuelle Verschmutzungen des
Filters ergibt. Eine derartige Indikatorwirkung ist bei
der konventionellen Belegung mit Phenolharzen nicht möglich,
da mit Phenolharzen keine weisse Färbung beibehalten wird,
20 sondern Verfärbungen bis zur dunkelbraunen Farbe auftre-
ten.

Ebenfalls lassen sich bestimmte, dem Verwendungszweck ange-
passte Einfärbungen der Filterpapiere herstellen, welche
25 als Indikator bei grösserer Lagerhaltung fungieren können
(Beispiel: Luftfilter blau, Ölfilter grün, Kraftstoff gelb).

Durch die erfindungsgemässe Verfahrensweise lassen sich je
nach der Menge der Belegung der eingesetzten Substrate mit
30 Harzen völlig imprägnierte undurchlässige Produkte bis zu
Produkten herstellen, die in Abhängigkeit vom eingesetzten
Ausgangssubstrat und der Menge der Teilbelegung eine steuer-
bare Restpermeabilität aufweisen und somit beispielsweise
als Filtermaterialien für die verschiedensten Zwecke, bei-
35 spielsweise als Öl- oder Luftfilter in der Kraftfahrzeug-
industrie sowie als Filter für weitere technische Zwecke,
wie etwa hydraulische Systeme oder Klimaanlage Verwendung

1 finden können. Dabei erweisen sich die erfindungsgemäss
belegten Substrate als widerstandsfähig gegen mechanische,
chemische und Temperaturbeeinflussungen. Die auspolymeri-
sierten Tränkharze liegen als Resite vor, d.h. sie sind
5 in organischen Lösungsmitteln unlöslich und nicht mehr
schmelzbar, was beispielsweise für den Einsatz in Kraft-
fahrzeugen bei hohen Motortemperaturen günstig ist.

Gegenüber der konventionellen Belegung mit Phenolharzen
10 zeichnet sich das erfindungsgemässe Verfahren vor allem
durch den geringeren Energieaufwand, d.h. durch den Weg-
fall hoher Härtungstemperaturen und durch die Verringe-
rung des apparativen Aufwands (es sind keine langen Ofen-
kanäle mehr erforderlich) sowie durch die erhöhte Durch-
15 satzgeschwindigkeit aus. Darüber hinaus ergeben sich keine
Gefährdung von Umwelt und Arbeitsplätzen durch die Ent-
wicklung schädlicher Dämpfe, da bei der Polymerisation
der erfindungsgemäss eingesetzten Tränkharze keine
niedrigmolekularen Spalt- bzw. Reaktionsprodukte freige-
20 setzt werden. Weitere Vorteile liegen darin, dass die er-
haltenen getränkten Zwischenprodukte lagerungsstabil sind
und keiner Massenwanderung unterliegen. Im Gegensatz zur
bisherigen Belegung mit Phenolharzen lassen sich die
eingesetzten Lösungsmittel leicht zurückgewinnen und
25 können für verschiedenste Zwecke weiterverwendet werden.
Die erhaltenen Produkte sind besonders stabil und unter-
liegen keinen Verfärbungen. Zudem fällt beim erfindungs-
gemässen Verfahren die thermische Belastung der Substra-
te weg. Es können daher empfindlichere Substrate als
30 bisher eingesetzt werden. Veränderungen der eingesetzten
Vliesmaterialien durch die ionisierende Wirkung der
Elektronenstrahlen wurden nicht festgestellt.

35 Eine kürzeste Behandlungszeit bei geringer Raumbeanspru-
chung der für das erfindungsgemässe Verfahren benötigten
Anlage ergibt sich, wenn mindestens das Entfernen des Lö-

250479

- 1 sungsmittels und die Elektronenbestrahlung des Substrats
- gegebenenfalls auch das Tränken oder Beschichten mit
dem Lösungsmittel bzw. mit einer Lösung aus Imprägnier-
und Lösungsmittel - bei vorzugsweise kontinuierlich durch-
5 laufendem Substratband in aufeinanderfolgenden Arbeits-
gängen vorgenommen wird..

Des weiteren bezieht sich die Erfindung auf eine Vorrich-
tung zur Ausübung des erfindungsgemässen Verfahrens.

10

In der Zeichnung ist ein Ausführungsbeispiel für eine
solche Vorrichtung schematisch dargestellt.

- In einem - in der Praxis mehrteiligen - Gehäuseaggregat
15 ist A eine Zufuhr- oder Vorratskammer oder -station für
ein zu behandelndes Materialband oder Substrat f, z.B.
ein auf eine Vorratsrolle 10 aufgewickeltes Band aus einem
Vlies- oder Papier-Filtermaterial, B ein Tauchbad zum
Durchtränken des Substrats mit einem in einem Lösungsmit-
20 tel gelösten Imprägniermittel bzw., sofern das Material-
band f bereits mit Imprägniermittel beschichtet zugeführt
wird, mit dem Lösungsmittel, C eine Kammer zum Wieder-
entfernen des Lösungsmittels unter Verwendung einer oder
mehrerer Düsen 11, D ein die Bestrahlungsvorrichtung 12
25 mit Elektronenbeschleuniger 13, Scanner 14 und Bestrah-
lungskanal 15 enthaltendes Bestrahlungs-Gehäuseteil und
E eine Auslaufkammer oder -station für das behandelte
Material- oder Substratband f.

- 30 Entsprechend dem Ausführungsbeispiel wird das mit einer
bestimmten Geschwindigkeit von der Vorratsrolle 10 ablau-
fende Materialband f kontinuierlich durch die Gehäuse-
teile oder -kammern bzw. -stationen A bis E hindurchge-
führt. Im Tauchbad B wird das Substrat zunächst mit dem
35 in einem geeigneten Lösungsmittel gelösten strahlenver-
netzbaaren Imprägniermittel, z.B. einem Acrylharz, durch-
tränkt. Das Lösungsmittel hat hierbei die Aufgabe, das

1 Eindringen des Imprägniermittels in das Substrat zu ermöglichen und damit eine Transportfunktion für das Imprägniermittel zu erfüllen. Anschliessend wird das weiterlaufende durchtränkte Substrat in der Kammer C -
5 gegebenenfalls nach Durchlaufen einer Abtropfzone - durch Anblasen mittels der Düsen 11, z.B. Heissluftdüsen, die von einem in oder am Gehäuseaggregat angeordneten Gebläse beliefert werden können, wieder von dem Lösungsmittel befreit. Es kann daher unmittelbar danach durch den mit
10 einem Inertgas, z.B. Stickstoff, gefüllten Bestrahlungskanal 15 des Bestrahlungsgehäuseteils D geführt werden, in welchem das Imprägniermittel durch Elektronenbestrahlung vernetzt und das Substrat dadurch gehärtet und versteift wird.

15 Als besonders wirtschaftlich hat sich für den vorerwähnten Zweck eine Elektronenbestrahlung mit einer Beschleunigungsspannung von 150 bis 200 kV erwiesen. Zur Beschleunigung der Polymerisation und des dadurch bewirkten Er-
20 härtungsvorganges ist eine grossflächige Bestrahlung mit in Laufrichtung verbreitertem, im Scanner 14 aufgefächertem Strahlbereich vorgesehen. Bei einer Bestrahlungsdauer von etwa 0,05 bis 0,5 sec kann dadurch eine Laufgeschwindigkeit des Materialbandes f von z.B. 30 bis
25 60 m/sec erreicht werden. Diese Bestrahlung reicht im allgemeinen aus, um eine Eindringtiefe mit einer Vernetzung von z.B. 120 bis 160 g/m² in der imprägnierten Schicht zu erzielen.

30 In der schematischen Zeichnung sind einfache Wege des Substratbandes f durch die Kammern B, C und E dargestellt. Durch zusätzliche Umlenkungen können diese Wege je nach Anforderung verlängert werden. Die Erfindung ist auch nicht unbedingt darauf beschränkt, dass das
35 Material- oder Substratband erst im Tauchbad B oder in einer anderen geeigneten Auftragsvorrichtung mit dem Imprägniermittel unter Verwendung eines Lösungsmittels

250479

1 durchtränkt bzw. beschichtet wird. Ist das auf die Vorrats-
rolle 10 aufgespulte oder in sonstiger Weise zugeführte
Material- oder Substratband bereits mit einem Imprägnier-
mittel äußerlich beschichtet, braucht gegebenenfalls
5 das Tauchbad B nur das erforderliche Lösungsmittel zu ent-
halten. Sofern das Band bereits in einem Zustand zugeführt
wird, in dem es bereits mit einem gelösten Imprägnier-
mittel behandelt worden ist, kann das Tauchbad B auch ganz
entfallen. Auch kann A und/oder B ein Teil des gemeinsamen
10 Gehäuseaggregats bilden.

B e i s p i e l 1

Nach der erfindungsgemässen Verfahrensweise wurde ein
15 Filterpapier unter folgenden Bedingungen behandelt:

Tränkharz: Pentaerythritoltriacrylat (durchschnittlicher
Veresterungsgrad 3,3, Viskosität 600-900 mPa.s)

Lösungsmittel: Äthanol/Äthylacetat 1:1

20 Harzgehalt: 10 %

Tauchzeit: 20 Sekunden

Abtropfzeit: 10 Sekunden

Abdampfzeit: 7 Minuten

Gewichtszunahme des Papiers: 25 ± 5 %

25 Elektronenstrahler: 150 kV bei einer Nutzbreite von 20 cm

Dosis: 6Mrad

Inertisierung: Stickstoff

Man erhält ein als Filtermaterial brauchbares Produkt, das
30 keine Verfärbung aufweist. Bei den vorstehend angegebenen
Zeiten für den Tauchvorgang, das Abtropfen und Abdampfen
handelt es sich um Laborwerte, die in der industriellen
Praxis verkürzt werden können.

250479

16

1 B e i s p i e l 2

Herstellung eines Oligomeren, das für die Vliesträngung
(Papier etc.) geeignet ist.

5

a) Rezeptur:

	1 Eq. Polypropylenglykol MG 1000	500 g
	2 Eq. Toluylendiisocyanat 80/20	174 g
	20 ppm Nitrobenzol	
10	1 Eq. 4-Hydroxybutylacrylat	144,2 g
	(Butandiolmonoacrylat)	
	4 Eq.	818,2 g

15 60%ig gelöst in Hexandioldiacrylat:

	Pos. 1	366,66 g	Polypropylenglykol MG 1000
	Pos. 2	127,60 g	Toluylendiisocyanat 80/20
	Pos. 3	105,74 g	4-Hydroxybutylacrylat
	Pos. 4	400,00 g	Hexandioldiacrylat
20		1000,00 g	

b) Herstellungsvorschrift:

Pos. 1 und Pos. 2 werden in einen 2 l-Dreihalskolben
25 gegeben:

Der Kolben ist ausgerüstet mit einem Kondensator
(wassergekühlt), einem Rührwerk mit Patentstopfen,
der es erlaubt, während des Herstellungsvorganges den
30 Kolben mit Stickstoff abzudecken (wegen der NCO/Wasser-
Reaktion), sowie einem Thermometer für die Temperatur-
führung.

Pos. 1 und 2 werden auf 75°C unter Rühren für 2 Stunden
35 erhitzt.

250479

17

- 1 Nun wird die NCO-Zahl bestimmt, NCO-Soll = $6,24 \% \pm 0,1 \%$.

- 5 Ist der NCO-Wert erreicht, werden 5 bis 20 ppm Nitrobenzol zugegeben (Thermostabilisator für 4-Hydroxybutylacrylat) und die Pos. 3 zugesetzt.

Die Temperatur wird nun für 3 Stunden bei 75°C gehalten.

- 10 Nach 3 Stunden wird die NCO-Zahl bestimmt, NCO-Soll = 0,00 %.

- 15 Ist kein freies NCO mehr vorhanden, wird die Pos. 4 zugegeben und gründlich gemischt. Nach dem Mischen wird der Reaktorinhalt auf ca. 40°C abgekühlt und das Harz abgefüllt.

20

25

30

35

1

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung eines imprägnierten Papier-
oder Vliessubstrats unter Verwendung von Harz und/oder
5 Monomer als Imprägnierungsmittel und mit dem Imprägnie-
ren nachfolgendem Härten des Substrats, dadurch gekenn-
zeichnet, dass man das Substrat mit mindestens einem
durch Elektronenstrahlen härtbaren gelösten oder dis-
pergierten Harz und/oder Monomer tränkt oder beschich-
10 tet und danach die Härtung durch Elektronenbestrahlung
bewirkt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
dass man Harze und/oder Monomere auf der Basis von
15 Acrylsäure- und/oder Methacrylsäureestern mit Polyolen
einsetzt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeich-
net, dass man das Imprägnierungsmittel vor dem Einsatz
20 durch ein harzlösendes oder -dispergierendes, im we-
sentlichen als Transportmittel für das Harz und/oder
Monomer dienendes Lösungsmittel löst oder dispergiert,
hierauf das Lösungsmittel wieder entfernt und anschlies-
send das Substrat der Elektronenbestrahlung aussetzt.
25
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch
gekennzeichnet, dass man eine Lösung oder Dispersion
mit einer Konzentration von 1 bis 50 Gew.% und vorzugs-
weise 10 bis 50 Gew.% an Harzen und/oder Monomeren,
30 bezogen auf das Gewicht der Lösung oder Dispersion,
einsetzt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch
gekennzeichnet, dass das Substrat mit beschleunigten
35 freien Elektronen bestrahlt wird, durch die eine min-
destens annähernd der Stärke des Substratbandes ent-
sprechende Eindringtiefe der Strahlung erreicht wird.

- 1 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass man bei einer Dosis der
Elektronenbestrahlung von 0,1 bis 16 Mrad und vorzugs-
weise von 1 bis 10 Mrad arbeitet.
- 5 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch
gekennzeichnet, dass die Bestrahlungsbreite der Breite
des Substratbandes - insbesondere zur effektiven
Energienutzung - durch Fokussierung der Elektronen-
10 strahlen anpassbar ist.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch
gekennzeichnet, dass die Bestrahlung des Vliesstoff-
bandes - insbesondere zur Anpassung an verschiedene
15 chemische Reaktionsmechanismen des Substrates - mittels
einer in Laufrichtung des Bandes verbreiterten Bestrah-
lung bzw. Strahlenwirksamkeit vorgenommen wird.
- 20 9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass das Entfernen des Lö-
sungsmittels und das Bestrahlen in unmittelbar aufein-
anderfolgenden Arbeitsgängen bei durch beide Arbeits-
gänge durchlaufendem Substratband vorgenommen wird.
- 25 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet,
dass auch das Tränken oder Beschichten des Substrat-
bandes mit dem Lösungsmittel bzw. mit dem Imprägnier-
und dem Lösungsmittel in zusammenhängender Arbeits-
gangfolge mit dem Entfernen des Lösungsmittels und dem
30 Bestrahlen bei durch alle diese Arbeitsgänge durch-
laufendem Substratband vorgenommen wird.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel mittels
35 Anblasens des Substrats durch einen Luft- oder Gas-
strom, z.B. Heissluftstrom, entfernt wird.

- 1 12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass das aus dem Substrat ent-
fernte Lösungsmittel einer weiteren Verwendung zuge-
führt wird.
- 5
13. Vorrichtung zur Ausübung des Verfahrens nach einem
der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
dass die Vorrichtung (C) zum Entfernen des Lösungs-
mittels und die Vorrichtung (D) zum Bestrahlen des
10 vom Lösungsmittel befreiten Substratbandes zu einem
gemeinsamen baulichen Aggregat vereinigt sind.
14. Vorrichtung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet,
dass das gemeinsame bauliche Aggregat auch die Vor-
richtung (B) zum Tränken oder Belegen des Substrats
15 mit dem Lösungsmittel bzw. mit dem Imprägnier- und
Lösungsmittel umfasst.
15. Vorrichtung nach Anspruch 13 oder 14, gekennzeichnet
20 durch Führungsmittel, durch die das Substratband (f)
in laufendem Zustande von einer Zufuhr- oder Vorrats-
stelle (10) - gegebenenfalls durch ein Tauchbad (B)
oder einer entsprechenden Beschichtungsvorrichtung -
der Vorrichtung (C) zum Entfernen des Lösungsmittels
25 und anschliessend der Vorrichtung (D) zum Bestrahlen
zugeführt wird.
16. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 13 bis 15, da-
durch gekennzeichnet, dass zum Entfernen des Lösungs-
mittels Düsen (11) zum Anblasen des Substratbandes
30 (f) mittels Luft- oder Gasstrahlen vorgesehen sind.
17. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 13 bis 16, da-
durch gekennzeichnet, dass die Vorrichtung einen
35 Elektronenbeschleuniger (13), ein Elektronenstrahl-
Ablenksystem (14) für zwei zueinander senkrechte

- 1 Richtungen (in Laufrichtung und quer zur Laufrichtung
des Substrates) sowie ein Elektronenstrahl-Austritts-
fenster (Lenard-Fenster) zum aufgefächerten Bestrah-
len des Substratbandes aufweist.

5

10

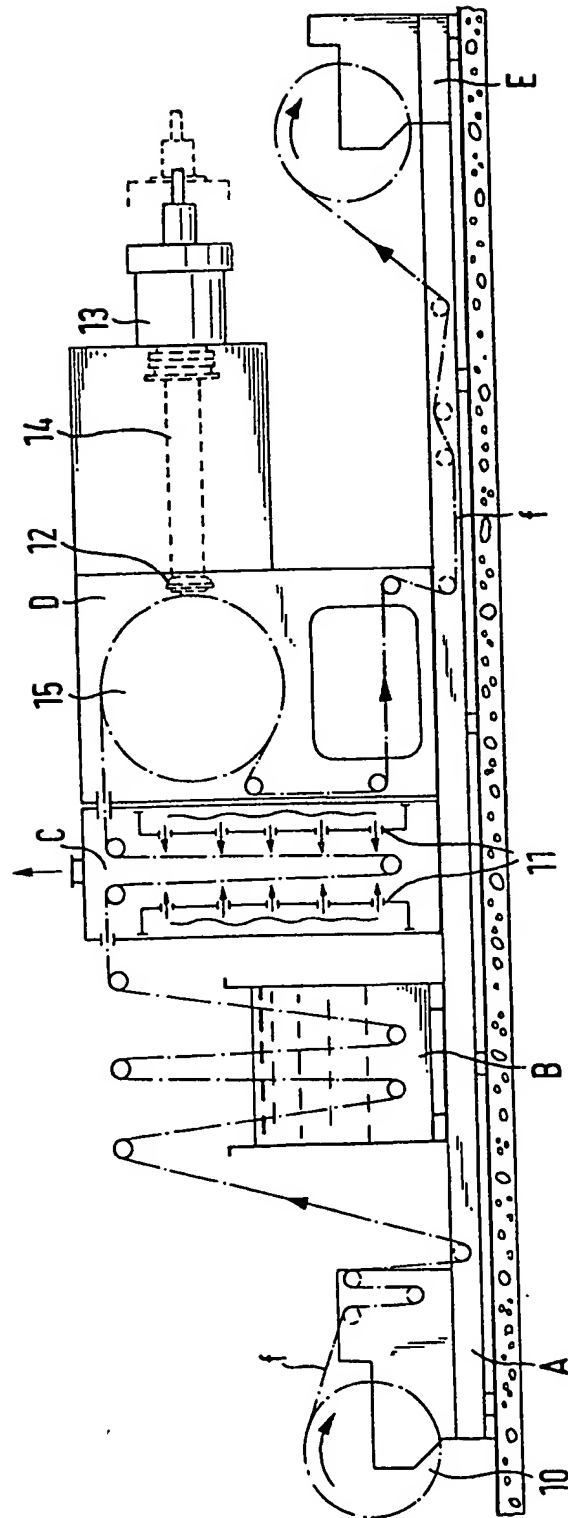
15

20

25

30

35





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0024703

Nummer der Anmeldung

EP 80 10 5000

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
X	FR - A - 2 241 384 (COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE) * Seite 1, Zeile 1 bis Seite 6, Zeile 14 *	1-5	D 21 H 1/48 D 06 M 10/00 B 05 D 3/00 B 05 C 9/08
	--		
X	US - A - 4 091 167 (T. OKADA et al.) * Spalte 1, Zeilen 8-25; Spalte 2, Zeilen 45-68; Spalte 3, Zeilen 28-47; Spalte 4, Zeile 13 bis Spalte 5, Zeile 31; Beispiel 1 *	1,2,4-6	
	--		
	FR - E - 66 034 (COMPAGNIE FRANCAISE THOMSON-HOUSTON) * Zeichnung; Seite 1, linke Spalte Absätze 1,2; Seite 2, linke Spalte, Zeile 27 bis Seite 3, linke Spalte, Zeile 1; Seite 4, linke Spalte, Zeile 12 bis Seite 6, rechte Spalte, Zeile 2 *	1-10	B 05 D 3/00 D 06 M 10/00 D 21 H 1/48 3/02 5/00 F 26 B 7/00 20/00
	--		
	DE - A - 2 029 145 (CONSERVATOME) * Ansprüche 1,3,8,10; Figuren 1,2,5,23,24,26; Seite 4, Zeilen 1-12; Seite 5, Zeile 9 bis Seite 7, Zeile 13; Seite 9, Zeile 4 bis Seite 15 letzte Zeile; Seite 24, 2 letzte Absätze; Seite 29, Zeile 12 bis Seite 34, letzte Zeile *	1-11, 13-16	
	--		
	DE - A - 2 150 374 (BERGER, JENSON & NICHOLSON)	1-11	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	02-12-1980	NESTBY	



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0024703

Nummer der Anmeldung

EP 80 10 5000

-2-

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der Maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	<p>* Seite 2, 2 letzte Absätze; Seiten 3-17 *</p> <p>----</p>		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)

EP 0,024,703 A1

Job No.: 1505-97327

Ref.: EP0024703

Translated from German by the Ralph McElroy Translation Company
910 West Avenue, Austin, Texas 78701 USA

EUROPEAN PATENT OFFICE
EUROPEAN PATENT APPLICATION NO. EP 0 024 703 A1

Int. Cl. ³ :	D 21 H	1/48
	D 06 M	10/00
	B 05 D	3/00
	B 05 C	9/08
Filing No.:	80105000.6	
Filing Date:	August 22, 1980	
Publication Date:	March 11, 1981 Patent Gazette 81/10	
Priority:		
Date:	August 22, 1979	
Country:	DE	
No.:	2933998	

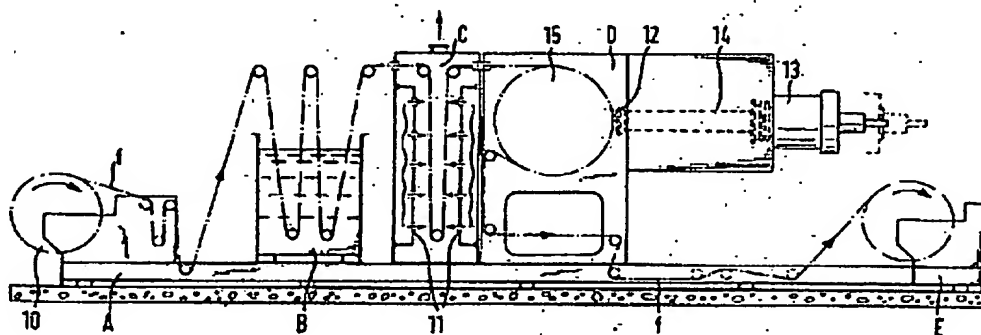
A METHOD AND DEVICE FOR PRODUCING AN IMPREGNATED PAPER OR
NONWOVEN SUBSTRATE

Inventors:	Manfred Römer Kirchbachstrasse 107 D-2800 Bremen (DE)
	Werner Zeh Jurastrasse 14 D-7440 Nürtingen (DE)
Designated Contracting States:	AT BE CH FR GB IT LI LU NL SE
Applicant:	Wikolin Polymer Chemie GmbH Südweststrasse 17 D-2800 Bremen 21 (DE)
Designated Contracting States:	GB
Applicant:	Otto Dürr Anlagenbau GmbH Spitalwaldstrasse 18 D-7000 Stuttgart 40 (Zuffenhausen) (DE)

Agent:

Dr. Walter Abitz et al.
Abitz, Morf, Gritschneider
P. O. Box 86 01 09
D-8000 Munich 86 (DE)

Impregnated paper or nonwoven substrates are produced by impregnating the substrates with a solution or dispersion of a resin and/or monomer that can be hardened by electron radiation, after which the solvent is removed and the hardening of the impregnated substrate is produced by electron radiation. In the device used for this, as shown in the drawing, the section (C) for removal of the solvent and the irradiation device (D) are combined into a single structural unit.



The invention concerns the impregnation of nonwoven or paper materials with hardenable resins and their subsequent hardening. Nonwoven or paper substrates treated in this way have better mechanical properties and better chemical resistance than untreated substrates. They can be used in various areas and are especially suitable, for example, as filter nonwovens or filter papers and for the production of filter materials, for example oil and air filters for motor vehicles.

Up to now filter, nonwovens have been impregnated with uncross-linked phenolic resins that were then cross-linked or hardened at high temperature. Such a procedure has various disadvantages that are chiefly due to the costly hardening operation. Thus, the hardening has to take place at high temperatures in the range of 160-180°C and, in addition, hardening zones that are 30-50 m long and residence times of 60-80 min are needed, which leads to high energy costs,

high equipment costs and to severe environmental stress due to the phenolic resin vapor that is released during the condensation.

For this reason, the invention posed the task of making available an economical method for coating nonwoven and paper substrates with resins that can be carried out at low energy and equipment costs and that leads to end products with superior properties.

Within the scope of the invention, it turned out that the use of electron radiation hardenable resins is suitable for achieving this goal.

As is known, various polymers can be cross-linked by high energy radiation, for example by UV radiation and α , β and γ radiation. Such cross-linking reactions have been used up to now in the hardening of paints, for example.

It has now been found, within the scope of the invention, that the electron radiation hardening can also be applied to the coating of nonwoven and paper substrates, where it also becomes possible to achieve a partial coating while maintaining residual permeability of the treated substrates.

Therefore, the invention concerns a method for producing paper or nonwoven substrates coated with resins by impregnating the substrates with a resin and/or monomer and then hardening it. The method in accordance with the invention is characterized by the fact that the substrate is impregnated with a solution or dispersion of at least one resin and/or monomer that can be hardened by electron radiation, and the hardening is brought about by electron radiation. The solvent is removed before hardening.

With the method in accordance with the invention, the substrate that is to be treated is first impregnated with a solution or dispersion, preferable a solution, of a resin or monomer in a suitable inert organic liquid.

Compounds that can be hardened by electron radiation are possibilities as monomers or resins. Especially suitable monomers are polyacrylated and/or polymethacrylated polyols, where polyacrylated polyols are preferred because of the higher reaction rate.

Polyols that are the basis for the monomers that can be used in accordance with the invention can be straight-chain or branched and can contain one or more heteroatoms in the chain, for example in the form of oxygen bridges. They preferably have 2 to about 10, especially 5-9 and especially 5 or 6 carbon atoms. They preferably contain 2 to about 5 and especially 2, 3, or 4 hydroxyl functions. Preferred examples of such polyols are:

Trimethylolpropane, pentaerythritol, hexanediol, especially 1,6-hexanediol, and polyethylene glycols or polypropylene glycols like triethylene glycol or tripropylene glycol.

The hydroxyl groups of the said polyols can be entirely or partially esterified by acrylic acid and/or methylacrylic acid.

Particular examples of monomers that can be used in accordance with the invention are trimethylolpropane triacrylate, hexanediol diacrylate, pentaerythritol tetraacrylate, pentaerythritol triacrylate, 1,6-hexanediol diacrylate, diethylene glycol diacrylate, triethylene glycol diacrylate, tetraethylene glycol diacrylate, tripropylene glycol diacrylate, 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxypropyl acrylate, hexanediol monoacrylate and butanediol monoacrylate and the corresponding methacrylates or mixed acrylates/methacrylates.

The monomers can be used by themselves or in a mixture, optionally with high- or low-molecular prepolymers.

Especially suitable monomers are pentaerythritol triacrylate or pentaerythritol acrylate mixtures with an average degree of esterification from 3-3.3 and with viscosity from 600-1200 mPa·sec (measured at 20°C with the Brookfield viscosimeter, type RVT).

Possibilities as resins are high- or low-molecular resins or oligomers that are soluble in the inert organic liquids that are used. Examples here are soluble polyurethane acrylates formed from the said hydroxy-functional acrylate monomers.

Preferably, the molecular weight of such resins or oligomers lies in the range of 800-8000 and their viscosities range from 1000-50,000 mPa·sec. The content of acrylically and/or methacrylically unsaturated monomer units is, for example, 2-6 per molecule.

Such resins are produced by conventional procedures, for example as described in DE-OS 25 30 896 and DE-OS 25 42 314. For example, a polyol is reacted with a diisocyanate. The content of free NCO groups achieved is then saturated with hydroxy-functional acrylate methacrylate monomers. The specialist can choose amounts and reaction conditions so that the desired molecular weights and the desired content of acrylically and/or methacrylically unsaturated monomers units are achieved. The viscosities, for example, can be varied by the appropriate dilution of the resins with monomers.

Possibilities as starting materials for the polyurethane acrylates that can be used as resins or oligomers, for example, are the following raw materials:

Isocyanates like: a) 4,4-diphenylmethane diisocyanate

b) toluene diisocyanate

c) hexamethylene diisocyanate

d) 4,4-dicyclohexylmethane diisocyanate

Polyols like: a) propylene glycol, polyethylene glycols with molecular weights 400, 1000, 2000, 3000, 4000

b) polyesters based on aliphatic and aromatic dicarboxylic acids, preferably adipic acid and sebacic acid, and difunctional aliphatic alcohols like ethylene glycol and neopentyl glycol, diethylene

glycol, 1,6-hexanediol and polyfunctional alcohols like trimethylolpropane and pentaerythritol.

Hydroxy-functional NCO-reactive acrylate and methacrylate monomers like:

2-hydroxyethyl acrylate
2-hydroxyethyl methacrylate
2-hydroxypropyl acrylate
2-hydroxypropyl methacrylate
butanediol monoacrylate
hexanediol monoacrylate
pentaerythritol triacrylate

The prepared resins are diluted to concentrations of 40-80%, in each case according to the required viscosity:

1-6-hexanediol diacrylate
1,4-butanediol diacrylate
triethylene glycol diacrylate
tetraethylene glycol diacrylate
dipropylene glycol diacrylate
tripropylene glycol diacrylate
tetrapropylene glycol diacrylate

An example of a particular formulation is given below:

1 equivalent polypropylene glycol MW 400
2 equivalents toluene diisocyanate 80/20
1 equivalent 2-hydroxyethyl acrylate

The resulting product is 50% dissolved in 1,6-hexanediol diacrylate.

$MW_{\text{resin}} = 980$, viscosity: 600-1200 mPa·sec, functionality: 2

Suitable inert organic liquids for dissolving or dispersing the monomers or resins are conventional inert organic solvents like aliphatic alcohols with, for example, 1-6 carbon atoms, in particular methanol and ethanol, aliphatic ketones with, for example 3-6 carbon atoms, especially dimethyl ketone and methyl ethyl ketone, and esters, especially alkyl acetates with, for example, 1-4 carbon atoms in the alkyl part, for example methyl acetate and ethyl acetate. These solvents can be used either by themselves or on a mixture.

The monomer and/or resin is used in the solvent for impregnation of the nonwoven or paper substrates in concentrations from 1.0-50 wt% with respect to the sum of the weight of monomers and/or resins and solvents. The solutions thus contain 1.0-50 parts by weight monomers and/or resin and 99-50 parts by weight solvent. Preferred ranges are 2.0-40 parts by weight monomer and/or resin and 98.0-60 parts by weight solvent. For example, 10, 20, 30, 40 or 50 parts by weight monomer and/or resin and 90, 80, 70, 60 or 50 parts by weight solvent can be used. The concentration of the monomer and/or resin in the solvent is dependent only on the desired degree of coating of the substrate with the monomer or resin.

The substrate that is to be treated can be impregnated with the solution or dispersion of monomer and/or resin in the said solvents in any way. Preferably, a treatment by immersion is carried out. After the immersion treatment, the substrate passes through a draining zone and a drying zone, in which temperatures of about 120-140°C are maintained, in each case according to the solvent. From the drying zone, the solvent is recovered in pure state and can be reused for the same purpose or for a different purpose.

The amount of resin or monomer remaining on the substrate is independent of the immersion time in the solution and is only dependent on the concentration of the solution that is used. The concentration of the solution therefore is governed within the said range by the desired degree of coating or the desired properties such as the degree of permeation of the nonwoven or filter material that is being made. Preferred ranges for the coating are, in each case according to the purpose of the end product, 5-45 wt%, especially 5-40 wt%, for example 10-25 wt% or 15, 25 or 45 wt%, with respect to the weight of the substrate. In each case according to the kind of nonwoven or paper or filter paper material that is used, in general, the following resin/oligomer concentrations give the coating listed below (measured as increase of weight of nonwoven material in %):

2.5% resin/oligomer (sol in IS)	5.0%
5.0% - "	7.5-10 %
7.5% - "	10.0-15%
10.0% - "	15.0-25%
12.5% - "	25.0-35%
15.0% - "	35.0-45%

Sol = solids (resin/oligomer)

IS = inert solvent

Surprisingly, it turned out that the nonwoven or paper materials treated in this way are storage-stable. For example, treated nonwoven or paper strips can be transported or stored in the form of rolls. Even when such rolls are stored standing on end for a long period before the cross-linking is carried out, no tendency for the impregnated material to migrate due to gravity is

observed; rather, the applied unhardened monomer or resin remains uniformly distributed throughout the substrate.

This results in the advantage of being able to carry out the impregnation and hardening operations at separate times and, optionally, at different places. It also opens the possibility of submitting the treated substrates to an intermediate operation before the actual hardening. For example, the impregnated and dried "mother rolls" can be processed to assembled products as desired by means of conventional cutting and/or folding machines. It is also possible to form gluing sites for the glues that are conventional for this purpose. This offers the possibility of using glues that are hardened through the subsequent effect of electron radiation at the same time as the applied impregnation resins or monomers. Of course, it is also possible to submit the impregnated "mother rolls" directly, optionally after intermediate storage, to the hardening operation and to undertake the actual assembly for the ultimate desired form, for example by cutting, folding and/or gluing, after the hardening operation. Surprisingly, it turned out that the materials hardened in accordance with the invention are especially readily processable. They can, for example, easily be processed to folded forms, and the tendency to form breakage sites is lower than that of the products that are conventionally treated with phenolic resins and hardened. In addition to the improved mechanical and chemical resistance, this results in the reduction of undesired dust formation. Besides the cleaning problems resulting from such dust in processing, the dust additionally presents a health risk, since phenolic products are considered to be carcinogenic substances.

The nonwoven or paper material impregnated in accordance with the invention is in the end hardened before or after a possible assembly treatment. The hardening of the unsaturated acrylate resin takes place by a radical chain polymerization, which leads to chain growth with a high three-dimensional degree of cross-linking. To bring about the radical chain polymerization, the substrates that have been subjected to the immersion, draining and drying treatment are subjected to a brief irradiation with high energy radiation at low dose. For this, one preferably uses electron or β radiation. The radiation can be produced by conventional electron sources. In general, one uses a single- or multistage electron accelerator. It proved to be particularly good to carry out the hardening operation using the facility in accordance with the invention that is described below.

When using single- or multistage electron accelerators, acceleration voltages of about 150-500 kV proved to be suitable. In general, acceleration voltages of 200 kV or acceleration voltages of 150-200 kV can be used with good success.

Within the scope of the invention, it turned out that the depth of penetration of the electron radiation is dependent on the specific weight of the impregnated substrate, thus the substrate + impregnated monomer and/or resin. For example, an electron voltage of 150-180 kV

is sufficient to penetrate to a depth of about 120-160 μm in an impregnated substrate in accordance with the invention that has a specific weight of 1.

The hardening rate is dependent on the radiation dose that is used. In general, dosages from 0.1 to about 16 Mrad, preferably 0.1-10 Mrad, and especially from 1 to about 10 or from 4-8 Mrad have proved to be satisfactory to achieve good production rates.

In practice, the substrate impregnated in accordance with the invention, optionally in assembled form, is generally passed in strip form under an inert gas, for example nitrogen, by a window from which the electron radiation exits. The distance of the substrate from the exit window is generally 10-50 mm. With this procedure, production rates that in practice lie between 30 and 60 m per min are achieved for the dosages indicated above, in each case according to the effective width of the electron accelerator. The method in accordance with the invention is made particularly advantageous by these short reaction times, or high production rates.

The method in accordance with the invention can be applied to all conventional nonwoven and paper materials. For example, in accordance with the invention, nonwoven and paper materials based on cellulose as well as those based on plastic can be coated with resins. For example, filter papers based on cellulose or plastics as well as nonwoven materials based on cellulose or plastics are suitable, such as those used for the production of oil filters in the automobile industry, air filters in the carburetor or motor vehicle industry or industrial filters for many different purposes, for example for hydraulic systems, as well as other industrial purposes, for example air conditioners. The method in accordance with the invention proved to be particularly favorable when applied to products containing cellulose or based on cellulose. Lignin in the cellulose does not cause any problems. One particular advantage that results from the use of materials based on pure cellulose is that the resulting products remain practically white, so that when the finished products are used as filter materials, one gets an indicator effect showing possible contamination of the filter. Such an indicator effect is not possible with the conventional coating with phenolic resins, since the white color is not maintained with phenolic resins, but rather discolorations up to dark brown occur.

In the same way, it is possible to color the filter papers according to purpose, and this color can function as an indicator in large scale stock keeping (example: blue for an air filter, green for an oil filter, yellow for a fuel filter).

Through the procedure in accordance with the invention, it is possible to produce, in each case according to the amount of resin coating of the substrate, completely impregnated impermeable products up to products that have controllable residual permeability in dependence on the starting substrate and the amount of partial coating, and thus can be used as filter materials for various purposes, for example as oil or air filters in the automobile industry and as filters for other industrial purposes, such as hydraulic systems or air conditioning systems. The substrates

coated in accordance with the invention proved to be resistant to mechanical, chemical and temperature effects. The polymerized impregnation resins are in the form of resites, i.e., they are insoluble in organic solvents and can no longer be melted, which is favorable, for example, for use in motor vehicles because of high engine temperatures.

Compared to conventional coating with phenol resins, the method in accordance with the invention is particularly characterized by the lower energy costs, i.e., by the fact that high hardening temperatures are no longer needed and by the reduction of equipment costs (long oven channels are no longer necessary) and by the increased throughput rate. Moreover, the environment and the workplace no longer have the danger of the development of harmful vapor, since the polymerization of the impregnation resins that are used in accordance with the invention does not release cleavage or reaction products. Other advantages lie in the fact that the resulting impregnated intermediate products are storage-stable and not subject to migration of the compound. In contrast to the previous coating with phenolic resins, the solvents that are used can be easily recovered and reused for various purposes. The resulting products are especially stable and are not subject to discoloration. Moreover, with the method in accordance with the invention, the thermal stress on the substrates is omitted. For this reason, it is possible to use substrates that are more sensitive than was previously possible. Changes caused by the ionizing effect of the electron radiation were not seen in the nonwoven materials.

The shortest treatment time with low space requirements for the plant that is needed for the method in accordance with the invention result when at least the removal of the solvent and the electron radiation of the substrate, and optionally the impregnation or coating with the solvent or with a solution of impregnation agent and solvent, are carried out with the preferably continuously running substrate strip in successive operations.

In addition, the invention also refers to a device for carrying out the method.

An embodiment example of such a device is shown schematically in the drawing.

In a housing unit--in practice, a multisection unit--there is (A) a feed or supply chamber for a material strip or substrate *f* that is to be treated, for example, a strip of nonwoven or paper filter material rolled up onto a supply roll 10, (B) an immersion bath for impregnation of the substrate with an impregnation agent dissolved in a solvent or with the solvent, if the material strip *f* has already been coated with the impregnation agent, (C) a chamber for removal of the solvent using one or more nozzles 11, (D) an irradiation housing section containing the irradiation device 12 with electron accelerator 13, scanner 14 and irradiation channel 15, and (E) an outlet chamber or station for the treated material or substrate strip *f*.

In correspondence with the embodiment example, the material strip *f* being supplied from the supply roll 10 at a specific rate continuously passes through the housing sections or chambers or stations A through E. In immersion bath B, the substrate is initially impregnated with the

radiation-cross-linkable impregnation agent in a suitable solvent, for example an acrylic resin. The solvent here has the task of enabling the penetration of the impregnation agent into the substrate and thus performs a transport function for the impregnation agent. Then the impregnated substrate travels to chamber C--optionally after passing through a draining zone--and is freed of the solvent by blowing it via nozzles 11, for example hot air nozzles, which can be supplied by a blower arranged in or on the housing unit. It can then be sent directly thereafter through the irradiation channel 15 of the irradiation housing section D, which is filled with an inert gas, for example nitrogen, where the impregnation agent is cross-linked by electron radiation and the substrate is thereby hardened and stiffened.

Electron radiation with an acceleration voltage of 150-200 kV proved to be particularly economical for the said purpose. To accelerate the polymerization and the hardening operation brought about by it, a large-area irradiation with beam area that is spread in scanner 14 so as to be wider in the direction of travel is provided. For an irradiation period of about 0.05-0.5 sec, it is possible to achieve a travel speed for the material strip f of, for example, 30-60 m/sec. This irradiation is generally sufficient to achieve a depth of penetration with cross-linking of, for example, 120 to 160 g/m² in the impregnated layer.

Simple paths of the substrate strip f through chambers B, C and E are shown in the schematic drawing. These paths can be lengthened as needed through additional changes of direction. The invention is also not unconditionally restricted to the material or substrate strip first being impregnated or coated in immersion bath B or in another suitable application device with the impregnation agent while using a solvent. If the material or substrate strip that is rolled upon the supply roll 10 or otherwise supplied has already been externally coated with an impregnation agent, the immersion bath B optionally need only contain the required solvent. If the strip has already been treated with a dissolved impregnation agent, the immersion bath B can even be omitted entirely. Moreover, A and/or B can form a part of the common housing unit.

Example 1

A filter paper was treated under the following conditions by the procedure in accordance with the invention:

Impregnation resin: pentaerythritol triacrylate (average degree of esterification 3.3, viscosity 600-900 mPa·sec)

Solvent: ethanol/ethyl acetate 1:1

Resin content: 10%

Immersion time: 20 sec

Draining time: 10 sec

Evaporation time: 7 min

Increase of weight of paper: $25 \pm 5\%$

Electron beam generator: 150 kV at an effective width of 20 cm

Dosage: 6 Mrad

Inertization: nitrogen

One obtains a product that can be used as filter material and that does not have any discoloration. The times given above for the immersion operation, and the draining and evaporation are laboratory values that can be made shorter in industrial practice.

Example 2

Preparation of an oligomer that is suitable for impregnation of nonwoven materials (paper, etc.).

a) Formula:

1 Eq. polypropylene glycol MW 1000	500 g
2 Eq. toluene diisocyanate 80/20, 20 ppm nitrobenzene	174 g
<u>1 Eq. 4-hydroxybutyl acrylate (butanediol monoacrylate)</u>	<u>144.2 g</u>
4 Eq.	818.2 g

60% dissolved in hexanediol diacrylate:

Item 1 366.6 g polypropylene glycol MW 1000

Item 2 127.60 g toluene diisocyanate 80/20

Item 3 105.74 g 4-hydroxybutyl acrylate

Item 4 400.00 g hexanediol diacrylate

1000.00 g

b) Preparation procedure:

Items 1 and 2 are put into a 2-L three-neck flask.

The flask is equipped with a condenser (water-cooled), a stirrer apparatus with patent stopper which allows the flask to be filled with nitrogen during the production operation (because of the NCO/water reaction), and a thermometer for temperature control.

Items 1 and 2 are heated to 75°C while stirring for 2 h.

Now the NCO number is determined, where the desired NCO number is $6.24 \pm 0.1\%$.

If the NCO value has been reached, 5-20 ppm nitrobenzene is added (thermal stabilizer for 4-hydroxybutyl acrylate) and Item 3 is added.

The temperature is now held at 75°C for 3 h.

After 3 h, the NCO number is determined, where the desired NCO number is 0.00%.

If there is no more free NCO present, Item 4 is added and thoroughly mixed. After mixing, the reactor content is cooled to 40°C and the resin is drawn off.

Claims

1. A method for producing an impregnated paper or nonwoven substrate using a resin and/or monomer as impregnation agent and with hardening of the substrate following the impregnation, characterized by the fact that the substrate is impregnated or coated with at least one dissolved or dispersed resin and/or monomer that can be hardened by electron radiation and then the hardening is brought about by electron irradiation.

2. A method as in Claim 1, characterized by the fact that resins and/or monomers based on acrylic acid and/or methacrylic acid esters with polyols are used.

3. A method as in Claim 1 or 2, characterized by the fact that before use, the impregnation agent is dissolved or dispersed by a resin-dissolving or dispersing solvent which essentially serves as transport agent for the resin and/or monomer, after which the solvent is again removed and then the substrate is exposed to the electron irradiation.

4. A method as in one of Claims 1-3, characterized by the fact that a solution or dispersion with a concentration of 1-50 wt% and preferably 10-50 wt% resins and/or monomers, with respect to the weight of the solution or dispersion, is used.

5. A method as in one of Claims 1-4, characterized by the fact that the substrate is irradiated with accelerated free electrons, through which is achieved a depth of penetration of the radiation corresponding at least to approximately the thickness of the substrate strip.

6. A method as in one of the preceding claims, characterized by the fact that an electron radiation dosage of 0.1-16 Mrad and preferably 1-10 Mrad is employed.

7. A method as in one of Claims 1-6, characterized by the fact that the width of irradiation is matched to the width of the substrate strip--especially for effective utilization of energy--by focusing the electron beam.

8. A method as in one of Claims 1-7, characterized by the fact that the irradiation of the nonwoven strip is undertaken by means of an irradiation or beam efficiency that is spread out in the direction of travel of the strip, in particular to match the various chemical reaction mechanisms of the substrate.

9. A method as in one of the preceding claims, characterized by the fact that the removal of the solvent and the irradiation are carried out in process operations that are in immediate succession, with the substrate strip passing through both process operations.

10. A method as in Claim 9, characterized by the fact that the impregnation or coating of the substrate strip with the solvent or with the impregnation agent and the solvent are also carried out in a process operation sequence connected with the removal of the solvent and the irradiation, with the substrate strip passing through all of these process operations.

11. A method as in one of the preceding claims, characterized by the fact that the solvent is removed by blowing the substrate with an air or gas stream, for example a hot air stream.

12. A method as in one of the preceding claims, characterized by the fact that the solvent removed from the substrate is sent to further use.

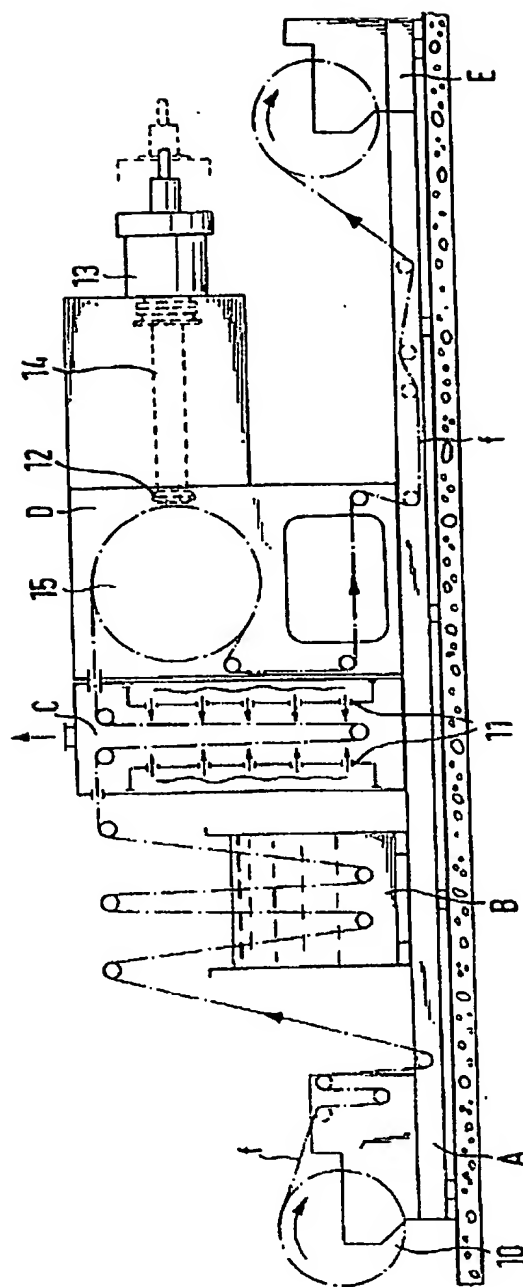
13. A device for carrying out the method as in one of the preceding claims, characterized by the fact that the device (C) for removal of the solvent and the device (D) for irradiation of the substrate strip from which solvent has been removed are combined into a common structural unit.

14. A device as in Claim 13, characterized by the fact that the common structural unit also includes the device (B) for impregnation or coating the substrate with the solvent or with the impregnation agent and the solvent.

15. A device as in Claim 13 or 14, characterized by conveyance means through which the substrate strip (f) in traveling state is sent from a feed or supply site (10), optionally through an immersion bath (B) or a corresponding coating device, to device (C) for removal of the solvent and then to device (D) for irradiation.

16. A device as in one of Claims 13-15, characterized by the fact that nozzles (11) for blowing the substrate strip (f) are provided to remove the solvent by means of air or gas streams.

17. A device as in one of Claims 13-16, characterized by the fact that the device has an electronic accelerator (13), an electron beam sweep system (14) for two mutually perpendicular directions (in the direction of travel and across the direction of travel of the substrate) and an electron beam outlet window (Lenard window) for the spread-out irradiation of the substrate strip.



European
Patent Office

0024703
Application Number
EP 80 10 5000

EUROPEAN SEARCH REPORT

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int. Cl.3)
X	<u>FR - A - 2 241 384</u> (COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE) * Page 1, line 1 through page 6, line 14 *	1-5	D 21 H 1/48 D 06 M 10/00 B 05 D 3/00 B 05 C 9/08
X	-- <u>US - A - 4 091 167</u> (T. OKADA et al.) * Column 1, lines 8-25; column 2, lines 45-68; column 3, lines 28-47; column 4, line 13 through column 5, line 31; Example 1 *	1,2,4-6	
	-- <u>FR - E - 66 034</u> (COMPAGNIE FRANCAISE THOMSON-HOUSTON) * Drawing; Page 1, left column, paragraphs 1 and 2; Page 2, left column, line 27 through page 3, left column, line 1; page 4, left column, line 12 through page 6, right column, line 2 *	1-10	
	-- <u>DE - A - 2 029 145</u> (CONSERVATOME) * Claims 1, 3, 8, 10; Figures 1, 2, 5, 23, 24, 26; Page 4, lines 1-12; Page 5, line 9 through page 7, line 13; page 9, line 4 through page 15, last line; page 24, last 2 paragraphs; Page 29, line 12 through page 34, last line *	1-11, 13-16	TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int. Cl.3) B 05 D 3/00 D 06 M 10/00 D 21 H 1/48 3/02 5/00 F 26 B 7/00 20/00
	-- <u>DE - A - 2 150 374</u> (BERGER, JENSON & NICHOLSON) -/-	1-11	
The present search report has been drawn up for all claims.			
Place of search The Hague		Date of completion of the search December 2, 1980	Examiner NESTBY
CATEGORY OF CITED DOCUMENTS X: Particularly relevant if taken alone. A: Technological background. O: Non-written disclosure. P: Intermediate document. T: Theory or principle underlying the invention. E: Earlier patent document, but published on, or after the filing date. D: Document cited in the application. L: Document cited for other reasons. &: Member of the same patent family, corresponding document.			

European
Patent Office

Application Number
EP 80 10 5000

EUROPEAN SEARCH REPORT

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int. Cl.3)
	* Page 2, last 2 paragraphs; Pages 3-17 * ----		
			TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int. Cl.3)